Untersuchungen über die Absorption der Gase durch die Flüssigkeiten unter hohen Drucken

von

Sigmund v. Wroblewsky.

II^er Theil

Separat-Abdruck aus den

Annalen der Physik und Chemie

Neue Folge Band XVIII.

1883.

Leipzig,

Johann Ambrosius Barth.

VII. *Untersuchungen über die Absorption der Gase durch die Flüssigkeiten unter hohen Drucken;* *von Sigmund v. Wroblewski.*

Erster Theil.

Das Verhalten der Kohlensäure in Wasser.

Zweite Abhandlung.
Ueber die Gesetze der Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser.

(Hierzu Taf. III Fig. 17.)

---

§ 10.[1]) Die Methode, den Sättigungscoëfficienten unter hohen Drucken zu bestimmen.

Die Hauptschwierigkeit, mit welcher die Ausführung jeder absorptiometrischen Bestimmung verbunden ist, besteht darin, dass die Flüssigkeit, nachdem sie in Berührung mit dem zu absorbirenden Gase gebracht worden ist, nur sehr langsam — sei es blos durch Diffusion, sei es durch Diffusion und Strömungen — sich mit dem Gase sättigt. Diese Schwierigkeit wird in allen bis jetzt in Gebrauch gewesenen absorptiometrischen Methoden dadurch beseitigt, dass man die Sättigung durch das wiederholentliche Zusammenschütteln der Flüssigkeit mit dem Gase beschleunigt. Dem entsprechend sind auch alle Apparate construirt mit dem Unterschied allein, dass während in dem Bunsen'schen Absorptiometer[2]) gleichzeitig mit der zu untersuchenden Flüssigkeit auch das in dem Eudiometerrohr befindliche Quecksilber zum Schütteln kommt, dieser Uebelstand sowohl in dem Apparate von G. Wiedemann, mit welchem Mackenzie[3]) seine Untersuchungen ausgeführt hat, wie in meinem Absorptiometer[4]) beseitigt worden ist. Die Vorzüge aller dieser Apparate

---

1) Man sehe die erste Abhandlung Wied. Ann. **17.** p. 103—128. 1882.

2) Bunsen, Gas. Methoden. (2) p. 203. 1877.

3) Mackenzie, Wied. Ann. **1.** p. 438. 1877.

4) v. Wroblewski, Wied. Ann. **8.** p. 35. 1879. Ich habe dort nur das Absorptiometer beschrieben, in welchem ich die Absorptionscoëfficienten des Kautschuks für Gase gemessen habe. Die Beschreibung des Absorptiometers für Flüssigkeiten, mit welchem ich Jahre lang gearbeitet habe, behalte ich mir für spätere Zeit vor.

bestehen darin, dass man ihnen beliebig grosse Dimensionen geben kann, wodurch, da die zum Versuch genommene Menge Flüssigkeit verhältnissmässig gross sein kann, die Fehler der Bestimmung beliebig klein gemacht werden. Der entschiedene Mangel der Apparate besteht darin, dass sie die Bestimmungen nur bei einem Drucke, welcher kleiner als der atmosphärische ist, gestatten.

Die Construction eines Apparates, welcher das Zusammenschütteln der Flüssigkeit mit dem Gase auch bei hohen Drucken gestatten würde, ist mit solchen Schwierigkeiten verbunden, dass ich an die Aufgabe — die Absorption bis zu den Drucken, unter welchen die Gase flüssig werden, zu studiren — gehend, mich zuerst nach einem neuen Princip umsehen musste.

Der im § 2 der ersten Abhandlung beschriebene Apparat für hohe Drucke sucht dieses neue Princip zu verwirklichen. Es besteht in Folgendem.

In die eine bestimmte Gasmenge enthaltende Eudiometerröhre wird die zu untersuchende Flüssigkeit auf eine gleich näher auseinanderzusetzende Weise eingeführt und gemessen. Man bestimmt zur Controle dieser Messung auf eine ebenfalls gleich zu beschreibende Weise den Bunsen'schen Absorptionscoëfficienten. Ist dies geschehen, so wird die Eudiometerröhre mit Gas, Flüssigkeit und etwas Quecksilber in den Apparat für hohe Drucke eingesetzt und alles so weit comprimirt, dass das Quecksilber in dem Eudiometerrohr bis zu einem vorhergewählten Striche hinaufgestiegen ist. Indem man den Druck, welchem in diesem Augenblicke Flüssigkeit und Gas ausgesetzt sind, auf einem in der Verbindung mit der Cailletet'schen Pumpe sich befindenden Hülfsmanometer abliest, beginnt man, sich stets dieses Manometers bedienend, in den gleich näher zu bezeichnenden Grenzen den Druck im Apparate leise so zu ändern, dass die Druckschwankungen im einen und anderen Sinne gleich bleiben. Durch diese Druckänderungen werden die Strömungen in der Flüssigkeit hervorgerufen und die Sättigung dadurch beschleunigt. Infolge der vorsichgehenden Absorption sinkt allmählich der Druck, welcher nothwendig ist, um

Gas und Flüssigkeit in dem vorhergewählten Volumen zu halten, und dem entsprechend müssen auch von Zeit zu Zeit die Grenzen der Druckschwankungen verlegt werden. Sinkt der Druck im Apparate nicht weiter, so ist die Flüssigkeit gesättigt.

Ist der Versuch mit der dazu gehörigen Vorsicht angestellt worden, so wird genau derselbe stationäre Zustand auch dann eintreten, wenn man die Flüssigkeit zuerst bei einem beträchtlich höheren Drucke sättigt und nachher durch Druckschwankungen die Gasmenge, mit welcher sie übersättigt ist, heraustreten lässt.

§ 11. Ausführung und Berechnung der Versuche.

Die Fig. 17 soll die Ausführung der Versuche verdeutlichen. *A* ist die mit dem Thermometer verbundene Eudiometerröhre. Nachdem sie bis zu vier Fünftel mit der Kohlensäure gefüllt worden ist, wird sie in ein weites sehr dünnwandiges cylindrisches Gefäss aus Glas *B* eingesetzt, welches Quecksilber enthält. Um die Gasmessung auszuführen, schiebt man über das Eudiometer eine weite Glasröhre *C* und füllt sie mit Wasser, durch welches ein durch das hydraulische Gebläse getriebener Luftstrom beständig geht. Die Röhre *A*, welche auf dem Boden des Gefässes *B* ruht, wird in der verticalen Lage durch einen starken über die Rolle *E* geschlungenen Zwirnfaden *D* gehalten. *F* ist ein dünner Eisendraht, welcher im Quecksilber taucht. Sein reflectirtes Bild erleichtert die Bestimmung des Quecksilberniveaus im Gefäss *B*.

Es sei die im Eudiometer enthaltene Gasmenge gleich:

$$\text{(VI)} \qquad \frac{V(1+\beta\Theta)}{1+\gamma\Theta} PK,$$

wo bedeuten:

V das abgelesene bei 0^0 calibrirte von der Kohlensäure eingenommene Volumen in Cubikcentimetern,

Θ die Temperatur,

β den Ausdehnungscoëfficienten des Glases,

γ den Ausdehnungscoëfficienten der Kohlensäure ($= 0{,}00371$);

P den Druck in Atmosphären, unter welchem das Gas sich befindet,

K den in § 3 der ersten Abhandlung definirten Coëfficienten.

Man entfernt nach dieser Messung das Wasser aus der Röhre *C*, nimmt sie weg, trocknet die Quecksilberoberfläche von den Spuren der Feuchtigkeit mit Fliesspapier, und indem man die Röhre *A* etwas neigt, führt man in sie mit Hülfe einer passenden an einem Ende mit einer Kautschukmembran verschlossenen Glasröhre vorsichtig etwas Wasser ein. Ist dies geschehen, so wird das Eudiometer *A* wieder in die ursprüngliche Lage gestellt, ebenfalls die Röhre *C* aufgeschoben und mit Wasser gefüllt. Bei der Wahl der einzuführenden Menge Flüssigkeit ist aus gleich näher zu besprechenden Gründen der Durchmesser des oberen Theils der Eudiometerröhre massgebend. Ich wählte z. B. für die Eudiometerröhre, mit welcher die in § 6 der ersten Abhandlung beschriebenen Versuche ausgeführt waren, Wassermengen, welche zwischen 0,07 und 0,14 ccm schwankten. Die Distanz zwischen beiden diese Wassermengen umschliessenden Meniscusflächen gemessen in der Richtung der Axe der Eudiometerröhre schwankte dann zwischen 1,35 und 3,2 mm. Wie die Flüssigkeitsmengen zwischen den Meniscusflächen und den an die Kuppen horizontal gelegten Tangentialebenen bestimmt wurden, ist bereits in § 6 gesagt worden. Zu allen diesen Messungen diente ein vorzügliches Kathetometer mit einem Fernrohr auf sehr kurze Distanz. Man mass die Wassermenge erst nachdem sie mehrere Stunden im Eudiometerrohr sich befand.

Zu den Versuchen wurde nicht — wie man es bis jetzt immer gethan hat — luftfreies Wasser genommen, sondern umgekehrt Wasser, welches vorher bei einer bekannten Temperatur und bekanntem Barometerstande durch Schütteln mit Luft gesättigt war. Die auf diese Weise in die Eudiometerröhre gleichzeitig mit dem Wasser eingeführte Luftmenge konnte aus den Bunsen'schen Bestimmungen berechnet werden. Sie betrug z. B. bei der Versuchsreihe I, zu welcher 31,5242 ccm Kohlensäure genommen wurden, nur

0,0025 ccm, bei der Versuchsreihe V, bei welcher 33,0409 ccm Kohlensäure war, nur 0,0012 ccm. Diese Luftmenge wurde zu der gemessenen Kohlensäuremenge ganz einfach zugezählt.[1])

Es versteht sich von selbst, dass es in Anbetracht der Kleinheit der benutzten Wassermenge von der grössten Wichtigkeit zu wissen war, in wie weit die Bestimmung dieser Menge exact gewesen ist. Die Gewissheit darüber suchte ich mir auf folgende Weise zu verschaffen.

Nachdem die Messung des Wassers zu Ende war, suchte ich, am Faden *D* leise ziehend, die Flüssigkeit im Eudiometerrohr in ganz geringe Schwingungen zu versetzen. Wenn man mit der nöthigen Vorsicht verfährt, so kann man dies so bewirken, dass sich dabei das Wasser weder an der Glaswand ausbreitet, noch zwischen das Quecksilber und die Glasröhre in merklicher Menge eindringt. Es müssen allerdings sowohl die Röhre wie das Quecksilber sehr rein sein. Die Anzahl der Schwingungen, welche nothwendig ist, um das Wasser mit der Kohlensäure zu sättigen, hängt von dem Durchmesser des unteren Theils der Eudiometerröhre und von der Menge des Wassers ab. Bei der so eben erwähnten Eudiometerröhre genügten etwa 500 Schwingungen, wenn die Wassermenge die schon angegebene Grenze nicht überstieg. War der stationäre Zustand erreicht, so wurde das gemeinsame Volumen des Gases und Wassers gemessen und daraus der Bunsen'sche Absorptionscoëfficient berechnet. Ich erhielt auf diese Weise Werthe, welche oft von den Bunsen'schen nur um 1 bis 2 Proc. abwichen, woraus sich schliessen liess, dass das Verfahren für die Zwecke meiner Untersuchungen hinreichend exact war. Fiel diese Bestimmung des Absorptionscoëfficienten ungenau aus, so wurde der Versuch aufgegeben.

Wie man nachher die Eudiometerröhre in den Apparat

---

1) Dieses Verfahren, welches von grosser Wichtigkeit in den Fällen sein wird, wo man es mit einer Flüssigkeit, die wie z. B. eine Salzlösung nicht ausgekocht werden darf, zu thun hat, wird immer seine Berechtigung haben, sobald das zu untersuchende Gas so löslich wie die Kohlensäure und die zu dem Versuch genommene Flüssigkeitsmenge sehr klein im Vergleich zu der Gasmenge ist.

für hohe Drucke einsetzte und die Sättigung unter hohem Drucke erreichte, ist bereits in vorigem Paragraph gesagt worden. Ich muss hier nur ausdrücklich betonen, dass diese Bestimmungen mit äusserster Vorsicht gemacht werden müssen, und dass man nur dann den Resultaten trauen kann, wenn die Versuche mit einer und derselben Flüssigkeitsmenge bei den niedrigsten Drucken angefangen und bis zu den höchsten fortgeführt, nachher in umgekehrter Ordnung wiederholt werden und dieselben Zahlen liefern. Ich begann die Versuche gewöhnlich bei dem Drucke von etwa 5 Atmosphären, ging nachher auf etwa 6, 8, 10 u. s. w. bis — wenn die Temperatur nicht 0^0 war — 40 Atmosph., dann kehrte ich die Reihenfolge um und schloss mit einem Versuch bei 5 Atmosphären. Ergaben sich aus den heruntergehenden Versuchen Sättigungscoëfficienten, die um mehr als ein paar Procente von den aus den hinaufgehenden Versuchen berechneten Coëfficienten verschieden waren, so wurde die Reihe verworfen. Die ganze Reihe wurde an demselben Tage ausgeführt.

Die Methode ist — wie man sieht — keine leichte, sondern sehr zeitraubend und mühselig. Dringt das Wasser bei einer ungeschickten Druckänderung zwischen Glas und Quecksilber, so ist die Versuchsreihe verdorben. Die Curve, welche die Löslichkeit darstellt, wird bei den höchsten Drucken ihre Neigung ändern. Ist die genommene Wassermenge zu gross, so dauert der Versuch ausserordentlich lange, man hat ein paar Tausend Druckänderungen nöthig, um den stationären Zustand zu erreichen, und die Gefahr, dass die Flüssigkeit übersättigt wird, ist sehr gross. Ist die Flüssigkeitsmenge zu klein, so werden die Fehler der Bestimmung dieser Menge merkbar.

Von den zahlreichen Controlversuchen will ich nur den folgenden beschreiben. Man nimmt eine möglichst kleine Menge Flüssigkeit, und hält, indem man sie mit dem Gas immer weiter comprimirt, auf den vorhergewählten Strichen der Eudiometerröhre längere Zeit an und bestimmt jedesmal den zugehörigen Druck. Dann, nachdem man die Flüssigkeit bei einem Drucke von 40—50 Atmosphären gesättigt hat,

vermindert man ganz langsam den Druck, hält wieder auf denselben Strichen an und bestimmt den zugehörigen Druck. Aus den Ablesungen, die man bei dem aufsteigenden Drucke gemacht hat, bekommt man Zahlen, die geringer sind als die Sättigungscoëfficienten, da die Flüssigkeit bei keinem Drucke gesättigt war. Aus den Ablesungen, welche bei niedersteigendem Drucke erhalten worden sind, ergeben sich aus dem entgegengesetzten Grunde stets zu grosse Werthe. Der zu bestimmende Zustand liegt zwischen diesen Grenzwerthen. Auf diese Weise konnte die Richtigkeit der Gesetze der Löslichkeit ausser jedem Zweifel gestellt werden.

Was die Grenzen der Druckänderungen anbetrifft, so richten sie sich nach der Flüssigkeitsmenge, mit welcher man experimentirt, und nach dem Drucke, unter welchem man arbeitet. Bei den niedrigen Drucken genügt ein Bruchtheil einer Atmosphäre, bei den Drucken von 30—40 Atmosph. ist eine Druckänderung von etwa 5 Atmosph. nothwendig.

Die Berechnung der Versuche geschah auf folgende Weise. Ist die dem Drucke P' entsprechende Sättigung erreicht, so ist die im Eudiometerrohr übrig gebliebene Gasmenge durch den Ausdruck:

$$\text{(VII)} \qquad \frac{V'(1+\beta\Theta')(1-\varepsilon P')}{1+\gamma\Theta'} P' K'$$

gegeben, wo ε der Compressibilitätscoëfficient des Glases ist, und die anderen Buchstaben dieselbe, resp. analoge Bedeutung wie im Ausdruck (VI) haben. Für die Versuche ist es vortheilhafter, nicht das vom Gase allein eingenommene Volumen V', sondern das gemeinsame Volumen B des Gases und des Wassers zu messen und anstatt V' in den Ausdruck (VII) $B-H$ einzuführen, wo H das Volumen des Wassers ist. Die Differenz der Ausdrücke (VI) und (VII) dividirt durch H gibt den Sättigungscoëfficienten S, d. h.:

$$\text{(VIII)} \quad S = \frac{1}{H}\left[\frac{V(1+\beta\Theta)}{1+\gamma\Theta} PK - \frac{V'(1+\beta\Theta')(1-\varepsilon P')}{1+\gamma\Theta'} P'K'\right]$$

oder:

$$\text{(VIII}_a\text{)} \quad S = \frac{1}{H}\left[\frac{V(1+\beta\Theta)}{1+\gamma\Theta} PK - \frac{(B-H)(1+\beta\Theta')(1-\varepsilon P')}{1+\gamma\Theta'} P'K'\right].$$

Der dem Drucke von P' Atmosphären entsprechende Sättigungscoëfficient ist also die in Cubikcentimetern bei 0^0 und einer Atmosphäre gemessene Gasmenge, welche zur Sättigung eines Cubikcentimeters Flüssigkeit unter dem Drucke P' nothwendig ist.

Der Begriff des Sättigungscoëfficienten ist von fundamentaler Bedeutung nicht nur für die Darstellung der Absorptionserscheinungen, sondern auch für das Verständniss und die Berechnung der Diffusion der Gase durch absorbirende Substanzen. Um seine Verwechselung, die leider zu oft geschieht, mit dem Bunsen'schen Absorptionscoëfficienten ein für alle mal unmöglich zu machen, sei es mir gestattet, daran zu erinnern, dass die Beziehung zwischen diesen beiden Grössen folgende ist. Bei den Drucken, die nur sehr wenig von einer Atmosphäre verschieden sind, und bei welchen die absorbirte Gasmenge dem Drucke, unter dem die Absorption stattfindet, näherungsweise proportional ist, gilt die von Bunsen[1]) aufgestellte und den in § 3 der ersten Abhandlung entwickelten Principien entsprechend jetzt corrigirte Gleichung:

$$(\text{IX}) \qquad A = \frac{1}{H}\left[\frac{V(1+\beta\Theta)}{1+\gamma\Theta}\frac{P}{P'}K - \frac{V'(1+\beta\Theta')}{1+\gamma\Theta'}K'\right],$$

wo A der Bunsen'sche Absorptionscoëfficient ist, und P und P' die Drucke, unter welchen die Gasmenge vor und nach der Absorption gemessen worden ist, bedeuten. Will man den Sättigungscoëfficienten für den Druck P' wissen, so hat man die Gl. (IX) mit P' zu multipliciren, wodurch man erhält:

$$(\text{X}) \qquad AP' = \frac{1}{H}\left[\frac{V(1+\beta\Theta)}{1+\gamma\Theta}PK - \frac{V'(1+\beta\Theta')}{1+\gamma\Theta'}P'K'\right] = S,$$

und wenn $P' = 1$:

$$(\text{XI}) \qquad A = S.$$

Diese Beziehung, die ich zuerst in meiner Abhandlung „über die Gesetze, nach welchen die Gase sich in flüssigen, festflüssigen und festen Körpern verbreiten"[2]) entwickelt habe, erweist sich jetzt als nur für Drucke gültig, die sehr

1) Bunsen, l. c. p. 193.

2) v. Wroblewski, Wied. Ann. **2.** p. 483. 1877 u. **4.** p. 268. 1878.

wenig von einer Atmosphäre verschieden sind, da das Henry-Dalton'sche Absorptionsgesetz, welches die Grundlage sowohl der Bunsen'schen Gleichung wie der Beziehung zwischen diesen beiden Grössen bildet, mit dem Wachsen des Druckes — wie dies gleich gezeigt werden soll — seine Gültigkeit verliert.

§ 12. Vernachlässigungen.

Bei der Berechnung der Versuche habe ich die Compressibilität des Glases vernachlässigt, d. h. das Product $\varepsilon P'$ in der Gl. (VIII_a) gleich 0 gesetzt, da man erstens ε nicht genau kennt und da zweitens diese Vernachlässigung — wie die Rechnung zeigte — ohne Einfluss auf das Endresultat ist. Eine viel weniger erlaubte Vernachlässigung wurde dadurch begangen, dass die Grösse H, d. h. das Volumen des Wassers als constant angenommen wurde, was in Wirklichkeit nicht der Fall ist, da dieses Volumen einerseits durch den Druck vermindert, andererseits durch die Sättigung mit der Kohlensäure vergrössert wird. Die Compressibilität des mit der Kohlensäure gesättigten Wassers ist nie gemessen worden und lässt sich vor der Hand gar nicht übersehen. Die Ausdehnung des Wassers durch Sättigung mit der Kohlensäure ist von Mackenzie und Nichols nur bis zu dem Drucke von einer Atmosphäre gemessen worden.[1]) Sie fanden, dass sie der absorbirten Gasmenge direct proportional ist. Dieser Ausdehnungscoëfficient bei der Temperatur von 12° — bei welcher der Absorptionscoëfficient gleich 1,1018 ist — betrug nach der einen Methode 0,001 450, nach der anderen 0,001 406 also im Mittel 0,001 428.

Um uns eine angenäherte Vorstellung von dem Einfluss der gemachten Vernachlässigung zu verschaffen, wollen wir annehmen, dass die Resultate von Mackenzie und Nichols auch für die höchsten Drucke gültig bleiben, und dass die Compressibilität des gesättigten Wassers dieselbe ist wie die des gasfreien. Es soll also bei der Temperatur von 12° C.:

$$H = h\left(1 - \varepsilon' P'\right)\left(1 + 0{,}001\,428 \cdot \frac{S}{1{,}1018}\right)$$

1) Mackenzie u. Nichols, Wied. Ann. **3.** p. 134–142. 1878.

sein, wo ε' nach Versuchen von Jamin, Amaury und Descamp gleich 0,000 045 7 ist.[1]) Aus dem § 13 werden wir erfahren, dass bei der Temperatur von 12,4° C. der Werth von S bei $P' = 20$ Atmosph. 17,11 und bei $P' = 30$ Atmosph. 23,25 ist. Setzt man $h = 1$, so findet man:

H bei 20 Atmosph. = 1,021,
„ „ 30 „ = 1,029.

Die Versuchsreihe IV lieferte für den Druck von 29,3 Atmosph. $S = 23{,}191$. Berechnet man diesen Versuch mit Berücksichtigung, dass H im Verhältniss von 1 zu 1,029 vergrössert werden muss, so bekommt man $S = 23{,}512$, d. h. eine Zahl, die um etwa 1,5 Proc. grösser ist. Daraus ergibt sich, dass die von mir begangene Vernachlässigung bei den Drucken, bis zu welchen ich meine Versuche berechnet habe, noch zulässig war. Ich muss aber ausdrücklich bemerken, dass dies bei einer Flüssigkeit, die die Kohlensäure stärker absorbirt als Wasser, nicht gehen würde.

§ 13. Die Gesetze der Löslichkeit der Kohlensäure im Wasser. Die Ungültigkeit des Henry-Dalton'schen Gesetzes.

Die Resultate meiner Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt, die bereits der pariser Academie der Wissenschaften am 15. Mai d. J. mitgetheilt war[2]):

P Druck in Atmosph.	S Sättigungscoefficient		$\frac{S}{P}$	
	bei 0°	bei 12,43°	bei 0°	bei 12,43°
1	1,797	1,086	1,797	1,086
5	8,65	5,15	1,730	1,030
10	16,03	9,65	1,603	0,965
15	21,95	13,63	1,463	0,909
20	26,65	17,11	1,332	0,855
25	30,55	20,31	1,222	0,812
30	33,74	23,25	1,124	0,775

Diese Zahlen sind aus sehr vielen Versuchsreihen auf folgende Weise abgeleitet worden. Nachdem jede Reihe auf dem in Quadratmillimeter getheilten Papier gezeichnet

1) Jamin u. Bouty, Cours de physique (3) **1.** p. 166. 1878.
2) v. Wroblewski, Compt. rend. **94.** p. 1355. 1882.

worden ist, sind aus der zugehörigen Curve die Sättigungscoëfficienten für Drucke von 5, 10, 15, 20, 25 und 30 Atmosphären genommen worden. Die in der Tabelle angegebenen Werthe von *S* sind die Mittel von allen auf diese Weise erhaltenen Werthen. Für den Druck von einer Atmosphäre sind die von Bunsen angegebenen Werthe genommen.

Mit den Bestimmungen bei 0° konnte ich nicht weiter als bis 30 Atmosph. gehen, da bei diesem Drucke die geringste Unvorsichtigkeit bei der Druckänderung genügt, um das Hydrat zu erzeugen und dadurch die Versuchsreihe zu verderben. Hat sich nämlich das Hydrat gebildet, so kann man sich von ihm nicht anders befreien als durch Aufheben des Druckes im Apparate, und da dabei das Wasser auf der ganze Röhre sich ausbreitet, so ist es unmöglich, die Versuchsreihe fortzusetzen. Die Versuche bei 12,43° habe ich bis etwa 40 Atmosph. ausgedehnt. Ich begnüge mich hier mit der Mittheilung der Zahlen blos bis zu dem Drucke von 30 Atmosph., da ich die Dimensionen des Apparates abzuändern und die Versuche bis zu dem Liquefactionsdruck der Kohlensäure bei dieser Temperatur in nicht zu ferner Zeit auszudehnen denke.

Aus der Tabelle ergeben sich folgende zwei Gesetze der Löslichkeit der Kohlensäure im Wasser:

1) Bleibt die Temperatur constant und wächst der Druck, so wächst der Sättigungscoëfficient bei weitem langsamer als der Druck und nähert sich einem Grenzwerth.

2) Bleibt der Druck constant, so wächst der Sättigungscoëfficient, wenn die Temperatur sinkt.

Das Vorhandensein eines Grenzwerthes der Löslichkeit lässt sich sowohl aus dem Verlauf der Sättigungscurve schliessen, als auch aus der Thatsache, dass die flüssige Kohlensäure sich mit dem Wasser nicht mischt. Ob dieser Grenzwerth für jede Temperatur derselbe ist oder nicht, dies kann nur durch weitere Untersuchungen entschieden werden. Und gerade aus diesem Grunde wird es wichtig sein, die Versuche bei höheren Temperaturen bis zu dem

Liquefactionsdrucke, soweit dies durch die Bildung des Hydrats nicht gestört wird, zu treiben.[1])

Aus diesen Gesetzen ergibt sich, dass das von Henry und Dalton aufgestellte Absorptionsgesetz, nach welchem die Menge des absorbirten Gases dem Drucke proportional sein soll, für Kohlensäure und Wasser ungültig ist.

§ 14. Kritik der Versuche von Khanikof und Louguinine.

Ehe wir zur Besprechung weiterer Consequenzen der Gesetze der Löslichkeit übergehen, müssen wir eine ältere Arbeit, die sich auf die Absorption der Kohlensäure durch Wasser bezieht, der Kritik unterwerfen. Die Resultate dieser Arbeit, welche von Khanikof und Louguinine vor 15 Jahren im Laboratorium und unter der persönlichen Leitung von Regnault ausgeführt wurde[2]), sind fast in alle Lehrbücher der Physik und Chemie übergegangen und haben wesentlich zur Verbreitung falscher Vorstellungen über die Absorption der Gase durch Flüssigkeiten beigetragen. Der Fall wird um so interessanter, als die Resultate nicht etwa die Folge der falsch angestellten Versuche sind, sondern auf der Anwendung falscher Principien zur Berechnung der Gasmengen unter hohem Drucke beruhen. Diese Resultate verschwinden, sobald man die Versuche von Khanikof und Louguinine mit Hülfe der im § 3 der ersten Abhandlung aufgestellten Gleichungen für das Messen der Gase unter hohen Drucken berechnet.

Die genannten Forscher suchten die Löslichkeit der Kohlensäure im Wasser bei Drucken bis zu vier Atmosph. und bei der Temperatur von 15° C. zu bestimmen. Die Resultate ihrer Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

1) Das Vorhandensein dieses Grenzwerthes ergibt sich ebenfalls aus dem Zusammenhange zwischen der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit und der in dieser Flüssigkeit gelösten Gasmenge. Man sehe meine Noten über diesen Zusammenhang in Compt. rend. **95.** p. 284—287 u. p. 342 bis 343. 1882.

2) Khanikof und Louguinine, Ann. d. chim. et d. phys. (4) **11.** p. 412—433. 1867.

P Druck in Atmosphär.	S Sättigungs-coëff. bei 15°	$\frac{S}{P}$	P Druck in Atmosphär.	S Sättigungs-coëff. bei 15°	$\frac{S}{P}$
0,9180	0,9441	1,0283	2,8798	3,1764	1,1029
1,0645	1,1619	1,0915	3,1171	3,4857	1,1182
1,6966	1,8647	1,0991	3,3605	3,7152	1,1055
1,934	2,1623	1,1180	3,603	4,0031	1,1110
2,6343	2,9076	1,1037	4,0914	4,5006	1,1000

Sie haben aus diesen Zahlen geschlossen, dass der Sättigungscoëfficient etwas schneller als der Druck wächst.

Die experimentelle Seite der Untersuchung bedarf keiner Kritik, da die genannten Forscher selbst die Mängel ihrer Methode angegeben haben. Sie konnten keine Controlversuche machen, da ihre Methode ihnen nicht gestattete, die Versuche in umgekehrter Ordnung auszuführen. Sie machten die Bestimmungen nur bei wachsendem Drucke, nie aber bei abnehmendem. Andererseits waren sie nie sicher, ob die Wassermenge, die zu einer und derselben Versuchsreihe diente, nicht mit dem zunehmenden Drucke wuchs, und ob das zu schnelle Wachsen des Sättigungscoëfficienten nicht theilweise diesem sehr möglichen Fehler zuzuschreiben war.[1]) Ich erlaube mir nur eins hervorzuheben, was die Verfasser nicht erwähnt haben. Während aus ihren Versuchen der Absorptionscoëfficient (durch Interpolation zwischen den Werthen von S für $P = 0{,}91804$ und $P = 1{,}0645$) sich zu 1,11 ergibt, liefern die Bunsen'schen Bestimmungen 1,002, d. h. einen Werth, welcher um etwa 11 Proc. kleiner ist. Diese so grosse Differenz scheint mir nicht zu Gunsten der Methode zu sprechen.

Der Irrthum aber, auf welchem die Resultate von Khanikof und Louguinine beruhen, ist, wie gesagt, anderswo zu suchen. Um die Versuche zu berechnen, benutzten sie die Gleichung:

$$S = \frac{1}{H}\left(\frac{VP}{1+\gamma\Theta} - \frac{V'P'}{1+\gamma'\Theta}\right), \qquad \text{(A)}$$

wo S, H, V, V', P, P', Θ und γ dieselbe Bedeutung wie in der Gl. (VIII) haben. $VP/(1+\gamma\Theta)$ stellt also die bei

1) Um die Möglichkeit dieses Fehlers zu verstehen, sehe man die Originalabhandlung.

gewöhnlichem Druck gemessene und mit Hülfe des Ausdehnungscoëfficienten γ, welchen die Kohlensäure unter dem Drucke von einer Atmosphäre hat, auf 0° reducirte Gasmenge dar. Obgleich dieser Ausdruck mit dem Coëfficienten K nicht multiplicirt ist, so ist doch der dadurch begangene Fehler verschwindend klein, da K bei dem Drucke von einer Atmosphäre sich sehr wenig von Eins unterscheidet. Ganz anders steht es mit dem Ausdruck $V'P'/(1+\gamma'\Theta)$, welcher die Gasmenge unter dem Drucke P' (welcher grösser ist als der atmosphärische) darstellen soll. Dieser Ausdruck liefert nicht nur einen zu kleinen Werth wegen der Vernachlässigung von K, sondern auch dadurch, dass Khanikof und Louguinine infolge einer falschen Ueberlegung zur Reduction auf 0° den Ausdehnungscoëfficienten nehmen, welchen die Kohlensäure bei dem Drucke P' besitzt. Um diesen doppelten Irrthum deutlicher zu machen, sei es mir gestattet, hier ein kleines Zahlenbeispiel anzuführen. Es sei das von dem Gase, welches sich unter dem Drucke von 4,7225 Atmosphären befindet und die Temperatur von 13° hat, eingenommene Volumen gleich Eins. Dann ist die Gasmenge — den in § 3 der ersten Abhandlung entwickelten Gleichungen zufolge — gleich $(V/(1+\gamma\Theta))PK = 4{,}601$, da $\gamma = 0{,}00371$ und $K = 1{,}021$ ist. Nach Khanikof und Louguinine soll aber diese Menge gleich $(V/(1+\gamma'\Theta))P = 4{,}498$ sein; da $\gamma' = 0{,}0038598$ ist und an den Factor K gar nicht gedacht wird. Die genannten Forscher waren von der Richtigkeit ihres Verfahrens so überzeugt, dass sie Bunsen einen Vorwurf daraus machten, die Tabelle für $1 + 0{,}00366 \, . \, \Theta$ seinem Werthe beigefügt zu haben.

Nun ist klar, dass bei dieser Art der Berechnung der Sättigungscoëfficient zu gross ausfällt, und dass der Fehler procentisch um so grösser wird, je grösser der Druck ist, da sowohl der nicht beachtete Multiplicator K wie der falsch benutzte Divisor $1+\gamma'\Theta$ mit dem Drucke wachsen. Berechnet man das zweite Glied auf der rechten Seite der Gl. (A) auf richtige Weise, so bekommt man anstatt der vorhergehenden Tabelle die folgende:

P	S	$\frac{S}{P}$	P	S	$\frac{S}{P}$
1,6966	1,8278	1.0773	3,1171	3,3647	1.0794
1,934	2,1162	1,0941	3,3605	3,601	1,0716
2,0343	2,8071	1,0655	3,603	3,8519	1,0691
2,8798	3,0804	1,0696	4,0914	4,3584	1,0652

§ 15. Die Uebersättigung.

Die Grösse der für einen gegebenen Druck möglichen Uebersättigung zu bestimmen, war nicht der Zweck meiner Untersuchungen. Ich habe mich mit dieser Frage nur gelegentlich beschäftigt. Der Begriff der Uebersättigung ist übrigens keiner präcisen Definition fähig, da die Sache immer davon abhängt, wieviel man Flüssigkeit zu dem Versuche genommen hat, und unter welchen Bedingungen sie sich befindet. Je grösser nämlich die Flüssigkeitsmenge ist, desto leichter lässt sie sich übersättigen, und desto schwieriger ist es, durch blosse Druckabnahme das absorbirte Gas aus ihr zu entfernen. Dass der Zustand der Ruhe die Uebersättigung begünstigt und derjenige der Bewegung der Flüssigkeit sie aufhebt, versteht sich von selbst.

Ich will hier nur eine Bemerkung machen, die sich übrigens aus den Gesetzen der Löslichkeit ergibt: die Uebersättigung (gemessen in Procenten der dem Drucke P entsprechenden Sättigung S) kann bei niedrigen Drucken bedeutend grösser sein als bei höheren; sie erreicht ebenfalls einen grösseren Werth bei niedrigeren Temperaturen als bei höheren.

§ 16. Der Satz von der Bildung der Hydrate der Gase.

Obgleich man seit langer Zeit weiss, dass manche Gase — wie z. B. Chlor, Brom, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff — unter hinreichendem Drucke und bei einer hinreichend niedrigen Temperatur eine Verbindung mit Wasser eingehen[1]), so ist doch bis jetzt nie die Frage nach den Bedingungen gestellt worden, die erfüllt werden müssen, damit

1) Vgl. Wöhler, Lieb. Ann. **85.** p. 374—376. 1853.

die Bildung des Hydrates zu Stande kommt. Ich habe deshalb folgenden Satz aufgestellt:

Das Wasser kann nur dann in das Hydrat eines Gases verwandelt werden, wenn es in der Lösung diejenige Gasmenge enthält, welche der Zusammensetzung des Hydrates entspricht.[1])

Dieser Satz kann selbstverständlich nur für Verbindungen gültig sein, welche, um zu Stande zu kommen, eines Druckes bedürfen.

§ 17. Der Zusammenhang zwischen den Gesetzen der Löslichkeit der Kohlensäure im Wasser und der Bildung des Hydrates der Kohlensäure.

Die Anwendung des im vorigen Paragraphen auseinandergesetzten Satzes auf das Hydrat der Kohlensäure zeigt einen merkwürdigen Zusammenhang zwischen den Gesetzen der Löslichkeit des Gases und der Bildung des Hydrates und erklärt alle Eigenthümlichkeiten, welche die Bildung dieses Hydrates begleiten, und welche in § 7 der ersten Abhandlung kurz zusammengefasst worden sind.

Der Zusammensetzung des Hydrates $CO_2 + 8H_2O$ entspricht die Löslichkeit $S = 155$ oder mit anderen Worten: Das Wasser kann sich nur dann in dieses Hydrat verwandeln, wenn ein Volumen Wasser 155 Volumina CO_2 (gemessen bei 0^0 und einer Atmosphäre) enthält.

Ein Blick auf die Tabelle des § 13 zeigt, dass diese Löslichkeit durch den Druck allein nicht erreicht werden kann. Bei 0^0 erreicht die Löslichkeit unter dem Drucke von 30 Atmosphären nur den Werth von 33,74. Aus dem Verlaufe der Löslichkeitscurve kann geschlossen werden, dass die Erreichung des Liquefactionsdruckes die Löslichkeit nicht sehr merklich vergrössert. Andererseits mischt sich die flüssige Kohlensäure mit dem Wasser nicht. Daraus folgt, dass das Hydrat $CO_2 + 8\,H_2O$ bei 0^0 durch den Druck allein nicht erzeugt werden kann, was die Erfahrung auch bestätigt. Noch weniger kann dieses Hydrat bei einer höheren Tem-

1) v. Wroblewski, Compt. rend. **94.** p. 1356. 1882.

peratur durch Druck allein erzeugt werden, da dann die nothwendige Löslichkeit noch weniger zu erreichen ist.

Aus den Gesetzen der Löslichkeit folgt aber, dass die Löslichkeit des Gases wächst, wenn die Temperatur sinkt. Wäre es deshalb möglich, das Wasser, ohne es gefrieren zu lassen, bedeutend unter 0^0 abzukühlen, so würde die zur Bildung des Hydrates nothwendige Löslichkeit erreicht werden. Diese Bedingung wird an der Berührungsstelle der Kohlensäure mit dem Wasser durch plötzliche Expansion des Gases erfüllt. Ehe die durch diese Expansion abgekühlte äusserst dünne Schicht des Wassers Zeit hat, zu gefrieren, verwandelt sie sich in das Hydrat.

Dies erklärt uns, warum das Hydrat der Kohlensäure nur an der Wand der Eudiometerröhre, wo die Wasserschicht äusserst dünn ist, oder noch höchstens an der freien Oberfläche des Wassers sich bildet, und warum es nicht möglich ist, eine etwas grössere Menge Wasser in Hydrat zu verwandeln.[1])

Wenn wir jetzt die Frage nach den Bedingungen stellen, bei welchen die Bildung des hypothetischen Hydrates $CO_2 + H_2O$ — vorausgesetzt, dass seine Existenz möglich ist — zu erwarten wäre, so sehen wir, dass dazu die Erreichung der Löslichkeit $S = 1236$ nothwendig ist. Nun ist aber wenig Hoffnung vorhanden, dass es gelingen wird, das Wasser bis zur Erreichung dieser Löslichkeit abzukühlen, ohne es dabei vorher gefrieren zu machen.

§ 18. Die wahrscheinliche Allgemeinheit der Gesetze der Löslichkeit.

Zum Schluss sei es mir gestattet, ein paar Bemerkungen über die wahrscheinliche Allgemeinheit der Gesetze der Löslichkeit der Kohlensäure im Wasser zu machen. Es hat bereits Berthelot[2]) ganz richtig bemerkt, dass die Gesetze

---

1) Macht man den Versuch mit einer grösseren Menge Wasser und sucht es durch eine Reihe von Expansionen in seiner ganzen Masse abzukühlen, so gefriert das Wasser, ehe die nothwendige Sättigung erreicht ist.

2) Berthelot, Mécan. chim. 2. Livre IV. Chap. VII.

der Löslichkeit sowohl für jedes Gas und eine und dieselbe Flüssigkeit wie für ein und dasselbe Gas und verschiedene Flüssigkeiten ganz andere sein können. Andererseits haben die Untersuchungen von Bunsen gezeigt, dass für jedes Gas und jede andere Flüssigkeit eine andere Interpolationsformel zur Darstellung des Zusammenhanges zwischen der Löslichkeit des Gases und der Temperatur aufgestellt werden muss. Wenn man aber nur den allgemeinen Charakter der Curven, der diesen Formeln entspricht, berücksichtigt, so erscheint das zweite Gesetz der Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser als ein Gesetz von ganz allgemeiner Natur. Soweit meine Orientirungsversuche reichen, gibt es keinen einzigen Fall, wo die Löslichkeit des Gases mit dem Sinken der Temperatur abnehmen würde. Nach Bunsen's Versuchen wäre der Absorptionscoëfficient des Wassers für den Wasserstoff zwischen 0^{0} und 20^{0} C. von der Temperatur unabhängig.[1]) Diesem Resultate ist aber kein Vertrauen zu schenken, da aus dem Verhalten des Wasserstoffs im Alkohol geschlossen werden darf, dass die Abhängigkeit von der Temperatur in diesem Falle nur sehr gering sein kann und in den Versuchen von Bunsen durch Beobachtungsfehler verdeckt ist.

Ganz anders aber kann es mit dem ersten Gesetze sein, welches den Zusammenhang zwischen der Löslichkeit des Gases und dem Drucke, unter welchem das Gas sich befindet, angibt. Hier kann die Form der Zunahme der Löslichkeit des Gases mit dem wachsenden Drucke wesentlich davon abhängen, ob ein Grenzwerth für die Löslichkeit des Gases in der betreffenden Flüssigkeit vorhanden ist oder nicht. Bei den Flüssigkeiten, welche mit der flüssigen Kohlensäure nicht mischbar sind, wird das erste Absorptionsgesetz für die Kohlensäure dieselbe allgemeine Form behalten wie für dasselbe Gas beim Wasser. Ganz anders kann es sich aber gestalten bei den Flüssigkeiten, die, wie z. B. Alkohol, Terpentinöl, Chloroform, Aether, in jedem Verhältniss mit der flüssigen Kohlensäure mischbar sind.

Die Feststellung der Gesetze der Löslichkeit der Kohlen-

1) Bunsen, l. c. p. 210.

säure in der zweiten Classe von Flüssigkeiten wird der Gegenstand des nächsten Theiles dieser Untersuchungen sein.

Paris, August 1882.

Nachschrift. Seit der Zeit, als die Resultate der in diesen Abhandlungen beschriebenen Untersuchungen durch die Comptes rendus publicirt worden sind, hat sich die Anzahl der bis jetzt bekannten Hydrate der Gase durch neue Entdeckungen vermehrt. Zuerst hat de Forcrand das bereits im Jahre 1840 durch Wöhler[1]) beschriebene Hydrat des Schwefelwasserstoffes untersucht.[2]) Er hat versucht, die Zusammensetzung des Hydrates direct zu ermitteln und gibt Zahlen an, welche zwischen $H_2S + 12{,}4 H_2O$ und $H_2S + 16{,}6 H_2O$ schwanken. Die Curve des kritischen Druckes für dieses Hydrat ist sowohl von de Forcrand wie von Cailletet und Bordet[3]) bestimmt worden. Die Zahlen differiren aber stark voneinander. Während de Forcrand für die Temperatur von 25^0 C. den Druck von elf Atmosphären angibt, finden ihn Cailletet und Bordet zu 16 Atmosphären.

Dann haben Cailletet und Bordet[4]) eine Anzahl von Verbindungen beschrieben, die durch Druck und Expansion erzeugt werden. Zwischen diesen Verbindungen ist das Hydrat des Phosphorwasserstoffes besonders beachtenswerth. Es wird genau auf dieselbe Weise erhalten wie das Hydrat der Kohlensäure, nur braucht die Temperatur nicht so niedrig und der Druck nicht so hoch wie beim letztgenannten Hydrat zu sein. Alle diese Verbindungen sind leider direct nicht analysirbar, und von der Ausführung der Analyse nach meiner Methode und in meinem Apparate kann keine Rede sein, solange alle dazu nothwendigen Hilfszahlen fehlen.

Universität Krakau, October 1882.

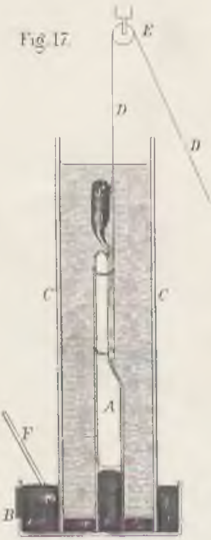
1) Wöhler, Lieb. Ann. **33.** p. 125. 1840.

2) de Forcrand, Compt. rend. **94.** p. 967. 1882. Ausführlich in Thèses présentées à la Faculté des Sciences de Paris. 1882.

3) Cailletet et Bordet, Compt. rend. **95.** p. 58—61. 1882.

4) Cailletet et Bordet, l. c.

Fig. 17.



LEIPZIG,
DRUCK VON METZGER & WITTIG.